

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/087858 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/06, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004448
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 14 日 (14.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-074191 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) JP  
特願2005-030510 2005 年 2 月 7 日 (07.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 真崎 孝二 (MASAKI, Koji) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング 7 F Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ

(57) Abstract: Disclosed is a rubber composition exhibiting excellent storage modulus of elasticity and loss factor without deteriorating in workability. The rubber composition is characterized by containing 5-60 parts by mass of an aromatic vinyl compound-diene compound copolymer (B) having a weight average molecular weight of 5,000-300,000 (in terms of polystyrene as measured by gel permeation chromatography) per 100 parts by mass of a rubber component (A) which is composed of at least one of natural rubbers and synthetic diene rubbers. The rubber composition is further characterized in that the copolymer (B) contains 5-80 mass% of the aromatic vinyl compound and the vinyl bond content in the diene compound block is 10-80 mass%. Such a rubber composition can be used in a tread compound for pneumatic tires.

(57) 要約: 作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とに優れた性能を発揮するゴム組成物を得る。天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一方のゴムからなるゴム成分 (A) 100 質量部に対して、5 千～30 万の重量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算) を有する芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体 (B) 5～60 質量部を含んでなり、前記共重合体 (B) が、5～80 質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が 10～80 質量%であることを特徴とするゴム組成物を提供する。かかるゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド部配合に用いることができる。

WO 2005/087858 A1

## 明 細 書

ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

- [0001] 本発明は、芳香族ビニル化合物－ジエン化合物共重合体を含むゴム組成物、及びかかるゴム組成物をトレッド部の接地部分に用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

- [0002] 現在、液状のスチレン－ブタジエン共重合体ゴム(以下、単に「SBR」と称することがある。)には、主に分子量約1万のものが広く用いられる(例えば、特許文献1参照)。また、液状SBRは耐摩耗性のために用いられる(例えば、特許文献2参照)。貯蔵弾性率を改良する技術には、ポリエチレングリコールポリマレエート(PEGM)配合がある(例えば、特許文献3参照)。

特許文献1:特開昭61-203145号公報

特許文献2:特開平01-197541号公報

特許文献3:特開2003-176378号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明者は、従来の配合手法が、ゴム組成物の加工等の作業性、ゴム組成物の貯蔵弾性率及び損失係数において不十分であることを見出した。
- [0004] 本発明の課題は、配合や混練、加工等の作業性を損なうことなく、高い貯蔵弾性率と低い損失係数とを有するゴム組成物を得ることである。
- [0005] また、本発明の課題は、配合や混練、加工等の作業性を損なうことなく、高い貯蔵弾性率と低い損失係数とを有すると共に、破壊強度の向上が安定して得られるゴム組成物を得ることである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも1方のゴムからなるゴム成分(A)100質量部に対して、5千－30万の重量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算)を有する芳香族ビニル化合物－ジエン化合物共重合体(

B) 5〜60質量部を含んでなり、前記共重合体(B)が5〜80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10〜80質量%であることを特徴とするゴム組成物及びかかるゴム組成物を用いた空気入りタイヤに係るものである。

[0007] 本発明者は、上述の課題を解決するため、従来の配合手法を種々検討した。

その際、本発明者は、前記特許文献1記載のような従来の配合手法では、カーボンブラック(以下、「C/B」と称する。)の増量を行うことによって $G'$  (貯蔵弾性率)が増加し、 $\tan \delta$  (損失係数)も増加してしまい、配合物のムーニー粘度(以下、「ML」と称する。)の増加が起こり、加工性が低下することを知見した。

[0008] また、本発明者は、前記特許文献2記載のように、高分子量のマトリクスとしてのSBRにインクレメント法でスチレンの組成分布を持たせたゴム組成物では、組成がテーパー構造をもつことになるため、このようなマトリクスポリマーはブロードな $\tan \delta$  温度分散をもち、損失係数が不十分となることを知見した。なお、前記特許文献2記載のように乳化重合の液状SBRを組み合わせる場合、かかるSBRがブロードな分子量分布を持つ傾向があるため、損失係数に不利となることが知見された。

[0009] さらに、本発明者は、前記特許文献3記載のPEGMの配合は、 $G'$ を増加させるが、 $\tan \delta$ は同等で損失係数の改良効果が足りないことを知見した。

[0010] 本発明者は、上述の知見が、上記特許文献等記載の配合において、損失係数の改良を不十分にしている原因であると考え、かかる知見の下、タイヤトレッド配合での検討を行い、種々の分子構造の芳香族ビニル化合物−ジエン化合物共重合体を検討したところ、所定の分子構造の比較的高分子量(10万程度)の共重合体を用いることにより、作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数との改良を両立できることを突き止め、本発明に到達した。

[0011] また、本発明者は、上述のゴム組成物において、相溶性に優れたマトリクスが、ゴム組成物の破壊強度を高め、優れた貯蔵弾性率と損失係数の向上の安定性をもたらすことを知見した。

[0012] 上述のゴム組成物は、空気入りタイヤにおいて、高 $G'$ と低 $\tan \delta$ との両立向上を可能とし、比較的高分子量の液状SBRを用いた乗用車用タイヤ(PSR)の汎用及び高

性能トレッド配合とすることができる。しかしながら、マトリクス为非相溶化が起これば、破壊強度(以下、「TB」と称することがある。)の低下を起こす可能性がある。

[0013] かかる知見の下、本発明者は、安定した相溶性を得るべく、マトリクスのミクロな分子構造について更に詳細に検討した。相溶性を高めるには種々の手段が考えられたが、マトリクスと液状共重合体とのミクロ構造を検討することで、上述のゴム組成物の構成を本質的に変えることなく、上述のゴム組成物の有用性を高めることができる。

[0014] その結果、本発明者は、所定の芳香族ビニル化合物含量及びビニル結合量を有する共重合体(C)を含有するゴム成分(A)と、液状SBRのような所定の共重合体(B)とを含むゴム組成物において、共重合体(C)と共重合体(B)との芳香族ビニル化合物の含量の差を30質量%以下とすることによって、マトリクスとしてのゴム成分(A)と共重合体(B)との相溶性を高めることができることを突き止め、本発明に至った。

#### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、通常のアロマオイルのような軟化剤に代えて所定の分子構造の芳香族ビニル化合物ージエン化合物共重合体を配合することにより、作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とを著しく改良することができる。

[0016] また、本発明によれば、所定の共重合体(C)と所定の共重合体(B)とを用い、共重合体(C)と共重合体(B)との芳香族ビニル化合物の含量の差を30質量%以下とすることによって、マトリクスとしてのゴム成分(A)と共重合体(B)との相溶性が確保され、TB、G'及びtan  $\delta$  の向上を安定して得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0017] (1)ゴム組成物

ゴム成分(A)100質量部に対して、所定の共重合体(B)5〜60質量部を含んでなる。

[0018] (2)ゴム成分(A)

天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1方のゴムからなる。各種のものが適用可能であるが、乳化重合又は溶液重合によるものが好ましい。また、耐摩耗性、耐熱性等の点で、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が−60℃以上のものが好ましい。

[0019] 合成ジエン系ゴムとしては、シス−1, 4−ポリイソプレン、スチレン−ブタジエン共重

合体、低シス-1, 4-ポリブタジエン、高シス-1, 4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロプレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等を例示でき、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムは、単独使用のみならずブレンドして使用できる。

[0020] 好ましいゴム成分(A)は、天然ゴム、シス-1, 4-ポリイソプレン、SBR、ポリブタジエンである。なお、ゴム成分(A)中、SBRが50質量%以上含まれていると、所定の共重合体(B)の組み合わせによる改良効果が明確になる点で好ましい。

[0021] 好ましくは、ゴム成分(A)は、30万-150万の重量平均分子量のスチレン-ブタジエン共重合体(C)を50質量%以上含有する。また、好ましくは、共重合体(C)は20-60質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10-80質量%である。かかるゴム成分(A)は、所定の範囲内において、相溶性を確保でき、TB、G'及び $\tan \delta$ の向上を安定して提供する。なお、ビスマレイミド配合(BMI)のもの(特開2001-131343号公報)は、所定の共重合体(B)を含有せず、G'を増加させるが、 $\tan \delta$ は同等で損失係数の改良効果が足りず、また、共重合体(B)との相溶性を問題とするものではない。

[0022] 好ましくは、共重合体(C)は、20質量%以上の芳香族ビニル化合物からなる乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体、又は20質量%以上の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10質量%以上である溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体である。

[0023] (2) 芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体(B)

単量体である芳香族ビニル化合物とジエン化合物とが共重合した化合物である。5千-20万、又は5千-30万の重量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算)を有する。共重合体(B)は、5-80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10-80質量%である。

[0024] 共重合体(B)は、好ましくは2万-15万、又は2万-20万の重量平均分子量、更に好ましくは5万-15万の重量平均分子量を有する。より高分子量のものが貯蔵弾性率及び損失係数に優れるが、15万以上、又は20万以上では作業性が低下する。また、分子量分布は狭いのが好ましい。広いと損失係数に劣る傾向が出る。

- [0025] 5質量%未満か、又は80質量%を超える芳香族ビニル化合物、及び10質量%未満か、又は80質量%を超えるビニル結合量のジエン化合物からなる共重合体は、いずれも、所望の作業性、貯蔵弾性率及び損失係数の両立向上が不十分である。なお、ここに規定するビニル結合量は、ジエン化合物由来の構成単位中のビニル結合の量を示し、シス結合及びトランス結合で表される他の結合を含むすべての結合の量に占めるビニル結合の量の割合を示す。
- [0026] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。好ましくは、スチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが挙げられる。特に、スチレンが好ましい。
- [0027] ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等が用いられ、特に、ブタジエンが好ましい。
- [0028] 好ましくは、共重合体(B)は、5千〜20万の重量平均分子量を有する。また、好ましくは、共重合体(B)は10〜70質量%の芳香族ビニル化合物からなる。また、好ましくは、共重合体(C)と共重合体(B)の芳香族ビニル化合物の含量の差は30質量%以下である。芳香族ビニル化合物の含量の差が30質量%を超えると、相溶性が低下し易く、十分な破壊強度が得られない可能性がある。
- [0029] 共重合体(B)は、所定の分子構造が与えられる限り、種々の製造方法によって得ることができる。共重合体(B)は、各種液状、又は低分子量のポリマー又はゴムが適用可能であり、好ましくは、スチレンとブタジエンとを溶液重合することにより好適に製造される。特に好ましくは、共重合体(B)は溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴムである。
- [0030] 工業的な方法を例示すると、有機リチウム化合物を開始剤として、炭化水素溶媒中で、所定の単量体を共重合させる方法である。例えば、共重合体(B)は、槽型又は塔型の反応器中において、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物開始剤をエーテル又は第3級アミンの存在下で用いて、少量の1, 2-ブタジエンを含む1, 3-ブタジエンのようなジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させることにより得ることができる。

[0031] 5千〜20万、又は5千〜30万の分子量の液状SBR(前記特許文献2参照)は知られているが、かかるSBRは、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体(B)とは異なり、本発明にかかる所定の分子構造が貯蔵弾性率と損失係数との両立を可能にすることは明らかでない。かかる公知の液状SBR(前記特許文献2参照)は、乳化重合により形成され、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体(B)と異なり、一般にブロードな分子量分布が形成される。かかるSBRを配合したゴム組成物(前記特許文献2参照)は、タイヤに加工された場合、損失係数が不利に働き、低燃費性に劣る。本発明では、共重合体(B)が所定の分子構造を有すること等により、前記の低燃費性の問題は解消できる。

[0032] また、インクレ法でスチレンの組成分布を持たせ、テーパー構造を有する高分子量マトリクスSBR(前記特許文献2参照)が知られているが、かかるマトリクスはブロードな $\tan \delta$  温度分散をもち、かかるマトリクスを用いるゴム組成物(前記特許文献2参照)は損失係数に劣る。本発明では、所定の分子構造で規定される共重合体(B)を所定の配合量で用いる等により、前記損失係数の問題は解消できる。

[0033] (3) 充填材

ゴム組成物は更に種々の充填材を含んでなることができる。充填材としては、C/B、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等の少なくとも1種が用いられ、好ましくはC/B及びシリカの少なくとも1方である。

[0034] 充填材は、ゴム成分(A) 100質量部に対して、30〜90質量部含むことができる。30質量部未満では、加硫物の破壊特性及び耐摩耗性等が十分でなく、90質量部を超えると、作業性等において好ましくないからである。充填材として用いられるC/Bを例示すると、FEF、HAF、ISAF、SAF等のクラスであり、特に好ましくはISAFクラス〜HAFクラス、又はSAFクラス〜HAFクラスである。C/Bとシリカとを併用する場合の配合比は、配合目的に応じて任意に変化させることができる。

[0035] (4) 軟化剤

ゴム組成物は更に種々の軟化剤を含んでなることができる。軟化剤としては、プロセス油、例えば、パラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等の少なくとも1種を用いることができ、破壊特性、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、また、低発

熱性、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系がそれぞれ好ましい。

[0036] 好ましくは、共重合体(B)及び軟化剤の総量はゴム成分(A)100質量部に対して5〜80質量部である。80質量部を超えると、加硫ゴムの破壊特性が低下する傾向がある。

[0037] (5)その他の添加剤

ゴム組成物には、上記ゴム成分(A)、共重合体(B)、充填材の他、加硫促進剤、必要に応じて、ゴム工業で通常使用されているシランカップリング剤、加硫剤や、他の加硫促進剤、加硫促進助剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、老化防止剤、プロセス油、亜鉛華、ステアリン酸等を配合することができる。

[0038] 加硫剤としては、例えば、硫黄等が挙げられ、これらの使用量は、ゴム成分(A)100質量部に対し、硫黄分として0.1〜10質量部、好ましくは0.5〜5.0質量部である。0.1質量部未満では、加硫ゴムの破壊特性や耐摩耗性が低下し、10質量部を超えると、ゴム弾性が失われる傾向がある。

[0039] (6)空気入りタイヤ

上記ゴム組成物は、空気入りタイヤ、特に、タイヤトレッド部、好ましくはトレッド部の少なくとも接地部分に用いることができる。

[0040] 液状SBRは主に分子量1万のものが現在適用されているが(前記特許文献1参照)、かかるSBRは、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体(B)とは異なり、本発明にかかる所定の分子構造が貯蔵弾性率と損失係数との両立を可能にすることは明らかでない。本発明のゴム組成物は、かかる従来技術の適用範囲を、所定の分子構造の比較的高分子量(5千〜20万、又は5千〜30万)の液状共重合体(B)を適用することによって拡大する。つまり、本発明では、タイヤトレッド配合に、所定の共重合体(B)を適用することができ、これによって、ゴム組成物としての作業性を損なわずに、高貯蔵弾性率(高G')と低損失係数(低 $\tan \delta$ )とを両立向上させることができる。

[0041] ゴム組成物は、液状SBR(2千〜5万)の配合(C/B100質量部、軟化剤100質量部)(前記特許文献1参照)との区別化のため、前述のように、所定の共重合体(B)を



用いるのはもちろんのこと、タイヤトレッド配合[ISAF及びHAFクラス、又はSAFーHAFクラスのC/Bを30ー90質量部(シリカ配合含有可)添加可能]が用いられ、及び軟化剤+所定の共重合体(B)を5ー80質量部添加可能である。

- [0042] G'向上の関連技術としては、PEGM配合(特許文献3)が既にあるが、本発明は、これらの技術を適用することもでき、これらの技術について、更に作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とを両立改良できる技術として、所定の共重合体(B)を配合することができる。

### 実施例

- [0043] 本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

#### (実施例1)

表1に示すトレッド部配合において、表2に示す共重合体(B)を用いてゴム組成物を作製し、空気入りタイヤの製造条件に従って加硫する。この例では、表1及び2に示すように、共重合体(B)は2万5千の重量平均分子量を有するSBRであり、25質量%のスチレンからなり、ブタジエンの部分のビニル結合量は65質量%である。かかるSBRを、ゴム成分[SBR1500:JSR(株)製]100質量部に対して30質量部含有させる。なお、充填材のC/BにはISAFクラスのを65質量部用いる。

- [0044] (実施例2ー4)

表2に示すように、実施例1において、共重合体(B)の重量平均分子量を、4万(実施例2)、8万(実施例3)及び12万(実施例4)に変える以外は実施例1と同様にして、ゴム組成物を作製し、加硫する。

- [0045] 重量平均分子量8万の液状共重合体は、例えば、以下のように作製することができる。

乾燥し、窒素置換された800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16%)、スチレンのシクロヘキサン溶液(21%)を、ブタジエン単量体40g、スチレン単量体10gとなるように注入し、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.66ミリモルを注入し、これに、n-ブチルリチウム(BuLi)1.32ミリモルを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合する。重合転化率はほぼ100%である。

この後、重合系に、更に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノ

ール5重量％溶液0.5mLを添加し、反応を停止させる。その後、常法に従い乾燥することにより、重合体を得る。

[0046] (比較例1)

表2に示すように、実施例1において、共重合体(B)に代えて、通常の軟化剤のアロマオイルを用いる以外は実施例1と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

(比較例2及び3)

表2に示すように、実施例1において、共重合体(B)の重量平均分子量を、4千(比較例2)及び32万(比較例3)に変える以外は実施例1と同様にして、ゴム組成物を作製し、加硫する。

[0047] (評価)

実施例1〜4及び比較例1〜3のゴム組成物について、加工性、貯蔵弾性率及び損失係数を評価する。結果を表2に併せて示す。

加工性は、JIS K6300-1994に準拠し、130℃にてゴム組成物のムーニー粘度[ $ML_{1+4} / 130^{\circ}C$ ]を測定し、比較例1を100として指数化して評価する。指数が小さいほど加工性が良好である。

貯蔵弾性率及び損失係数は、低発熱性粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、温度50℃、歪み5%、周波数15HzでG'値及びtan δを測定し、比較例1を100として指数化して評価する。

[0048] [表1]

配合	質量部
SBR <sup>*1</sup>	100
C/B <sup>*2</sup>	65
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤 <sup>*3</sup>	1
加硫促進剤 <sup>*4</sup>	0.4
加硫促進剤 <sup>*5</sup>	1
硫黄	1.75
共重合体(B)	30

\*1: SBR1500〔JSR(株)製〕

\*2: ISAF、シースト3H、東海カーボン(株)製

\*3: ノクラック6C

\*4: ノクセラーD

\*5: ノクセラーNS

[0049] [表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
共重合体(B)	種類	SBR	SBR	SBR	SBR	(アロマオイル)	SBR	SBR
	St/Vi	25/65	25/65	25/65	25/65	—	25/65	25/65
	分子量 ( $\times 10^3$ )	25	40	80	120	—	4	320
(1)加工性	ML <sub>1+4</sub> (指数)	87	90	97	102	100	85	130
(2)貯蔵弾性率	G' (指数)	107	113	118	125	100	97	118
(3)損失係数	tan $\delta$ (指数)	95	90	82	77	100	98	78

[0050] 表2に示すように、実施例1〜4のゴム組成物は、実施例4での加工性が比較例1に対してわずかに劣るもののほとんど遜色がなく、加工性、貯蔵弾性率及び損失係数の評価のいずれにおいても十分に満足できる。一方、比較例1〜3のゴム組成物には明らかに不十分な性能が認められる。

[0051] (实施例5~7)

良好な相溶性のゴム組成物をトレッド配合において製造する。

ゴム成分(A)としてのSBR〔実施例5:実施例1〜4と同様のJSR(株)製の#1500(乳化重合SBR重量平均分子量45万)(スチレン量(St)/ビニル結合量(Vi)=23.5質量%/18質量%)及び実施例6:JSR社製の#0202(乳化重合SBR重量平均分子量45万)(St/Vi=45.0質量%/18質量%)100質量部に対し、共重合体(B)としてのSBR〔実施例3と同様の重量平均分子量8万(St/Vi=25質量%/65質量%)〕を15質量部含有させる。

また、実施例7のゴム成分(A)としては、以下のようにして調製したSBR<sup>\*</sup>(St/Vi=25/60)を用い、実施例5と同様に共重合体(B)を含有させる。

乾燥し、窒素置換された800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16%)、スチレンのシクロヘキサン溶液(21%)を、ブタジエン単量体40g、スチレン単量体10gとなるように注入し、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.12ミリモルを注入し、これに、n-ブチルリチウム(BuLi)0.24ミリモルを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合する。重合転化率はほぼ100%である。

この後、重合系に、更に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5重量%溶液0.5mLを添加し、反応を停止させる。その後、常法に従い乾燥することにより、重合体を得る。

- [0052] 上記組成物には、実施例1〜4と同様に、C/B〔東海カーボン(株)製、HAFクラス、商標シーストKH(N339)〕27質量部、シリカ〔日本シリカ工業(株)製、商標:ニプシルAQ〕27質量部、カップリング剤〔デグサ社製、商標:Si69、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Sの平均数3.8)又は商標:Si75、一分子中のSの数が平均2.4であるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドの混合物〕2.5質量部、ステアリン酸2質量部、老化防止剤6C〔N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン〕1質量部を配合してマスターバッチを調製し、さらに、亜鉛華3質量部、加硫促進剤DPG(ジフェニルグアニジン)0.8質量部、加硫促進剤DM(ジベンゾチアジルスルフィド)1質量部、加硫促進剤NS(N-tert-ブチル-2-ペンゾチアジルスルフェンアミド)1質量部及び硫黄1.5質量部を配合して、ゴム組成物を調製する。これを160℃、15分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定する。

## [0053] (比較例4)

実施例5において、共重合体(B)をアロマオイルに変える以外は、実施例5と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

## (比較例5)

実施例6において、共重合体(B)をアロマオイルに変える以外は、実施例6と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

## (比較例6)

実施例7において、共重合体(B)をアロマオイルに変える以外は、実施例7と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫して、物性を測定する。

## [0054] (評価)

実施例5〜7及び比較例4〜6のゴム組成物について、実施例1と同様にして、加硫ゴムの物性を測定する。結果を表3に示す。

物性は、実施例1〜4での加工性に代えて、破壊強度(TB)を測定し、貯蔵弾性率( $G'$ )及び損失係数( $\tan \delta$ )については、実施例1と同様に評価する。比較例4を100として指数化し、貯蔵弾性率は指数が大きいほど操縦安定性が良好になることを、損失係数は指数が小さいほど低燃費性が良好になることを示す。

破壊強度(TB)は、JIS K6301-1995に従って測定する。比較例4を100として指数化し評価する。指数が大きいほど破壊強度が良好である。

## [0055] [表3]

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5	比較例6
共重合体(C)	#1500	#0202	SBR*	#1500	#0202	SBR*
共重合体(B)	SBR	SBR	SBR	(アロマオイル)	(アロマオイル)	(アロマオイル)
St/Vi	25/65	25/65	25/65	-	-	-
分子量( $\times 10^3$ )	80	80	80	-	-	-
TB(指数)	113	120	125	100	104	103
$G'$ (指数)	120	128	130	100	107	109
$\tan \delta$ @50°C(指数)	90	89	82	100	105	95

[0056] 表3に示すように、実施例5〜7のゴム組成物は、TB、 $G'$ 及び $\tan \delta$ の評価のいずれにおいても十分に満足でき、安定したTBが示される。一方、比較例4〜6のゴム組

成物には期待できる物性の向上は見られない。

- [0057] なお、共重合体(C):乳化重合SBR〔JSR(株)製の#1500(乳化重合SBR重量平均分子量45万)(スチレン量(St)/ビニル結合量(Vi)=23.5質量%/18質量%)〕100質量部に対し、共重合体(B)としてのSBR〔重量平均分子量8万(St/Vi=65質量%/65質量%)〕を15質量部含有させる条件では、芳香族ビニル化合物の含量の差が41.5質量%となり、共重合体(B)をアロマオイルに代えた組成物(物性指数を100とする。)に比べ、貯蔵弾性率で115/100の割合での向上、損失係数で105/100の割合での低下、また、破壊強度で90/100の割合での低下が見られたが、他の相溶性向上等の適切な手段を加える余地があると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

- [0058] 本発明のゴム組成物は、スチレンやブタジエン等の通常の原料を用いて製造することができ、混練等の作業性を損なわずに、タイヤのトレッド部等に加工され、所定の優れた性能を発揮し、汎用性がある。

## 請求の範囲

- [1] 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも1方のゴムからなるゴム成分(A) 100質量部に対して、5千〜30万の重量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算)を有する芳香族ビニル化合物−ジエン化合物共重合体(B) 5〜60質量部を含んでなり、前記共重合体(B)が5〜80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10〜80質量%であることを特徴とするゴム組成物。
- [2] ゴム成分(A)の50質量%以上がスチレン−ブタジエン共重合体ゴムからなる請求項1記載のゴム組成物。
- [3] ゴム成分(A)が、30万〜150万の重量平均分子量のスチレン−ブタジエン共重合体(C)を50質量%以上含有しており、前記共重合体(C)が20〜60質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10〜80質量%であり、前記共重合体(B)が10〜70質量%の芳香族ビニル化合物からなり、前記共重合体(C)と前記共重合体(B)の芳香族ビニル化合物の含量の差が30質量%以下である請求項1又は2記載のゴム組成物。
- [4] 前記共重合体(C)が、20質量%以上の芳香族ビニル化合物からなる乳化重合スチレン−ブタジエン共重合体及び20質量%以上の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10質量%以上である溶液重合スチレン−ブタジエン共重合体の少なくとも1種である請求項3記載のゴム組成物。
- [5] 共重合体(B)の芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項1〜4のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [6] 共重合体(B)のジエン化合物がブタジエンである請求項1〜5のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [7] 前記共重合体(B)が溶液重合スチレン−ブタジエン共重合体ゴムである請求項1〜6のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [8] 前記共重合体(B)が2万〜20万の重量平均分子量を有する請求項1〜7のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [9] 前記共重合体(B)が5万〜15万の重量平均分子量を有する請求項1〜8のいずれ

か一項記載のゴム組成物。

- [10] さらに、ゴム成分(A) 100質量部に対して充填材30〜90質量部を含んでなる請求項1〜9のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [11] 前記充填材がカーボンブラック及びシリカの少なくとも1方である請求項10記載のゴム組成物。
- [12] 前記カーボンブラックがSAFクラス〜HAFクラスである請求項11記載のゴム組成物。
- [13] 前記共重合体(B)及び軟化剤の総量がゴム成分(A) 100質量部に対して5〜80質量部である請求項1〜12のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [14] 前記共重合体(B)及び軟化剤の総量がゴム成分(A) 100質量部に対して5〜60質量部である請求項1〜13のいずれか一項記載のゴム組成物。
- [15] 請求項1〜14のいずれか一項記載のゴム組成物がトレッド部の少なくとも接地部分に用いられていることを特徴とする空気入りタイヤ。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004448

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/06, C08K3/04, 3/36, C08L7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08, C08L7/00-7/02, C08L21/00-21/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 57-200430 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 08 December, 1982 (08.12.82), Claims; page 3, upper right column, lines 3 to 18 (Family: none)	1-11, 15 12-14
X Y	JP 1-197541 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Bridgestone Corp.), 09 August, 1989 (09.08.89), Claims; page 4, upper left column, lines 1 to 6 & US 5232987 A & EP 0328284 A1	1-11, 15 12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 May, 2005 (17.05.05)Date of mailing of the international search report  
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004448

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-203145 A (Bridgestone Corp., Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 September, 1986 (09.09.86), Claims; page 2, upper left column, line 15 to lower left column, line 7 & US 4866131 A	1-11,15 12-14
X Y	JP 5-311006 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd., Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims; Par. No. [0010] & DE 4316124 A1	1-8,10,11,15 12-14
Y	JP 4-359938 A (Bridgestone Corp.), 14 December, 1992 (14.12.92), Claims (Family: none)	12-14
A	JP 2003-253051 A (Bridgestone Corp.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L9/06, C08K3/04, 3/36, C08L7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08, C08L7/00-7/02, C08L21/00-21/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-200430 A (横浜ゴム株式会社) 1982. 12. 08, 特許請求の範囲、 第3頁右上欄3-18行 (ファミリーなし)	1-11, 15
Y		12-14
X	JP 1-197541 A (日本合成ゴム株式会社、株式会社ブリヂストン) 1989. 08. 09, 特許請求の範囲、第4頁左上欄1-6行 & US 5232987	1-11, 15
Y	A & EP 0328284 A1	12-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-203145 A (株式会社ブリヂストン、日本合成ゴム株式会社) 1986. 09. 09, 特許請求の範囲、第2頁左上欄15行-左下欄7行 & US 4866131 A	1-11, 15
Y		12-14
X	JP 5-311006 A (横浜ゴム株式会社、日本ゼオン株式会社) 1993. 11. 22, 特許請求の範囲、【0010】段落 & DE 4316124 A1	1-8, 10, 11, 15
Y		12-14
Y	JP 4-359938 A (株式会社ブリヂストン) 1992. 12. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-14
A	JP 2003-253051 A (株式会社ブリヂストン) 2003. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-15